

PCT/JP03/14100

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.11.03

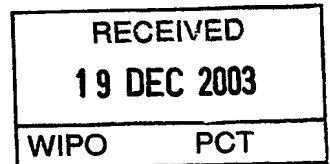
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年11月 6日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-321922
[ST. 10/C]: [JP2002-321922]

出 願 人
Applicant(s): 日本化薬株式会社

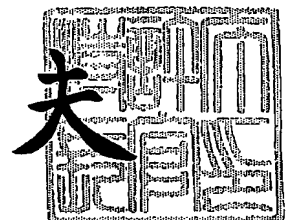


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

【書類名】 特許願
【整理番号】 NKS2487
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02F

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市上落合 6 - 7 - 1 7

【氏名】 浅野 豊文

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市北袋町 2 - 3 3 6 - 4 2 9

【氏名】 佐藤 俊也

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市上落合 6 - 1 1 - 1 0

【氏名】 工藤 勝

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市北袋町 2 - 3 3 6 - 4 1 0

【氏名】 落 直之

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市上 4 7 3 - 1

【氏名】 平野 雅浩

【特許出願人】

【識別番号】 000004086

【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

【代表者】 中村 輝夫

【電話番号】 03-3237-5234

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010319

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶シール剤およびそれを用いた液晶表示セル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) エポキシ基及び (メタ) アクリル基を含有する硬化性樹脂、
(b) ラジカル発生型光重合開始剤、(c) 平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下のイソフタル酸ジヒドラジド、(d) 平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の充填剤を必須成分として含有することを特徴とする液晶シール剤。

【請求項 2】 (a) 硬化性樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂の (メタ) アクリレートである請求項 1 に記載の液晶シール剤。

【請求項 3】 (a) 硬化性樹脂が 1 分子中に少なくとも 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂にそのエポキシ基の 20～80% 当量の (メタ) アクリル酸をエステル化反応させて得られる部分 (メタ) アクリル化エポキシ樹脂である請求項 1 乃至請求項 2 の何れか一項に記載の液晶シール剤。

【請求項 4】 1 分子中に少なくとも 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂である請求項 3 に記載の液晶シール剤。

【請求項 5】 ビスフェノール型エポキシ樹脂がビスフェノール A 型エポキシ樹脂である請求項 4 に記載の液晶シール剤。

【請求項 6】 (b) ラジカル型光重合開始剤がカルバゾール系開始剤である請求項 1 乃至請求項 5 の何れか一項に記載の液晶シール剤。

【請求項 7】 (d) 平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の充填剤が無機充填剤であり、且つ該無機充填剤の含有量が 10 重量% 以上である請求項 1 乃至請求項 6 の何れか一項に記載の液晶シール剤。

【請求項 8】 更に (e) シランカップリング剤を含有する請求項 1 乃至請求項 7 の何れか一項に記載の液晶シール剤。

【請求項 9】 シランカップリング剤がアミノ基を有するシランカップリング剤である請求項 8 に記載の液晶シール剤。

【請求項 10】 請求項 1 乃至請求項 9 の何れか一項に記載の液晶シール剤の硬化物でシールされた液晶表示セル。

【請求項 11】 2 枚の基板により構成される液晶表示セルにおいて、一方の基板

に形成された請求項 1 乃至請求項 9 の何れか一項に記載の液晶シール剤堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせ、次いで硬化することを特徴とする液晶表示セルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶シール剤及びそれを用いた液晶表示セルに関する。より詳しくは、一方の基板上に形成された光熱硬化併用型の液晶シール剤堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせ、光照射、熱処理を経て該液晶シール剤を硬化させることにより液晶が封止された液晶表示セルを製造する方法に用いることを主要な用途とする液晶シール剤及びそれを用いて製造された液晶表示セルに関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

近年の液晶表示セルの大型化に伴い、液晶表示セルの製造法として、より量産性の高い、いわゆる液晶滴下工法が提案されている（特許文献 1、特許文献 2 を参照）。それらの方法においては、一方の基板に形成された液晶シール剤の堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせるにより液晶が封止された液晶表示セルが製造される。

しかし、液晶滴下工法は、液晶シール剤が未硬化の状態では液晶に接触するため、液晶表示セル製造時に液晶シール剤の成分が液晶に溶解して液晶の比抵抗を低下させてしまうという問題点があり、液晶表示セルの量産方法として本格的には普及していない。

【0 0 0 3】

液晶滴下工法において、液晶シール剤の貼り合わせ後の硬化方法として、熱硬化法、光硬化法、光熱硬化併用法の 3 つの方法が考えられている。

熱硬化法では、加熱による液晶の膨張により低粘度化した硬化途中の液晶シール剤から液晶が漏れてしまうという問題と低粘度化した液晶シール剤の成分が液晶に溶解してしまうという問題があり、これらの問題は解決が困難であり、いま

だ実用化されていない。また、特許文献 3、特許文献 4 には、部分アクリル化エポキシ樹脂、加熱によりラジカルが発生する有機過酸化物及び熱硬化剤からなる加熱硬化型液晶シール剤があげられているが、この液晶シール剤を液晶滴下工法に使用した場合、加熱時に接触している液晶に有機過酸化物が溶出して不良が発生してしまうという問題がある。

【0 0 0 4】

一方、光硬化法に用いられる液晶シール剤としては、光重合開始剤の種類によりカチオン重合型とラジカル重合型の 2 種類が挙げられる。カチオン重合型の液晶シール剤については、例えば特許文献 5 にその記載があるが、この液晶シール剤は光硬化の際にイオンが発生するため、これを液晶滴下工法に使用した場合、接触状態の液晶中にイオン成分が溶出し、液晶の比抵抗を低下させるという問題がある。又、ラジカル重合型の液晶シール剤については特許文献 6 にその記載があるが、ラジカル重合型の液晶シール剤は光硬化時の硬化収縮が大きいために、接着強度が十分でないという問題がある。更に、カチオン重合型とラジカル重合型の両方の光硬化法に関わる問題点として、液晶表示セルのアレイ基板のメタル配線部分やカラーフィルター基板のブラックマトリックス部分により液晶シール剤に光が当たらない遮光部分が生じるため、遮光部分が未硬化になるという問題が生じる。

【0 0 0 5】

以上、述べてきたように液晶滴下工法での液晶シール剤の硬化方法として、熱硬化法、光硬化法は様々な問題点を抱えており、現実には光熱硬化併用法が最も実用的な工法と考えられている。光熱硬化併用法は、基板に挟まれた液晶シール剤に光を照射して一次硬化させた後、加熱して二次硬化させることを特徴とする。光熱硬化併用法に用いる液晶シール剤に要求される特性としては、光照射前後、加熱硬化前後の各工程において液晶シール剤が液晶を汚染しないこと、遮光部分で光硬化が不十分な部分が発生してもその後の加熱工程においてその部分からの汚染がないことが重要である。また作業性の観点からは、室温下における使用時の粘度変化が少なく、可使時間が良好であることが望まれる一方で、封入される液晶の特性低下を最小限に留める為に一般に 1 2 0 ℃、1 時間程度での低温硬

化が求められている。

【0006】

光熱硬化併用型液晶シール剤は、特許文献7及び特許文献8にその記載があるが、これらの文献においては、未硬化の状態での液晶シール剤の液晶への接触による問題や遮光部分の硬化を想定していない点で不十分である。又、特許文献9、特許文献10に記載されている熱硬化成分及び光硬化成分を配合した光熱硬化併用型の液晶シール剤では、それらの液晶シール剤を液晶滴下工法に適用した場合、液晶シール剤に含有されているモノマーが液晶中に溶出してしまうという問題が発生する。更に、特許文献11には、部分エステル化ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂と光開始剤、熱硬化剤を含有した液晶シール剤を、液晶注入口を開けて液晶シール剤で2枚の基板を貼り合わせる従来法による液晶ディスプレイ製造法に対して使用する提案がなされているが、この液晶シール剤は光開始剤及び熱硬化剤の選定に当たり、未硬化状態の液晶シール剤を液晶に接触したまま硬化させることを想定していないため、液晶滴下工法に用いるには不十分である。

【0007】

特許文献12にはエポキシ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸エステル、熱硬化剤を含有する光熱併用タイプの液晶シール剤が提案されているが、このシール剤においては、エポキシ樹脂は（メタ）アクリル酸モノマーの光ラジカル重合を阻害し、その後の熱硬化で未反応成分として溶出し液晶の配向不良を引き起こす為配合せず、紫外線硬化成分の紫外線照射によるラジカル重合で生成する樹脂成分を架橋する為に熱硬化成分を配合するとしている。

しかしながら、このシール剤はラジカル重合性樹脂主体の液晶シール剤であるためガラスに対する接着強度が熱硬化タイプと比較して劣る、非常に長い硬化時間を要する等から実用には不十分と考えられる。また、この実施例には、硬化剤成分としてのヒドラジド系化合物として不飽和脂肪酸骨格を有する二塩基酸ジヒドラジドであるアミキュア-UDH（味の素ファインテクノ（株）製；7，11-オクタデカジエン-1，18-ジカルボヒドラジド）が挙げられているが、UDHは加熱時に液晶に溶出し易いことから液晶セルに使用する液晶、配向膜によ

っては液晶の汚染や配向不良を引き起こす恐れがある。

【0008】

特許文献13では部分アクリル化エポキシ樹脂、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、光重合開始剤、熱硬化成分としてのエポキシ樹脂及び潜在性熱硬化剤を含有する光熱硬化併用型液晶シール剤が挙げられている。また、特許文献14には、未硬化状態で接触した液晶に対する比抵抗値の低下が少ない光硬化成分、熱硬化成分及び光硬化剤を含有する液晶シール剤が提案されている。これらにおいては潜在性のエポキシ樹脂硬化剤のひとつとして有機酸ヒドラジド類を用いることが提案されているが、その具体例としては、アミキュアーVDH(味の素ファインテクノ(株)製; 1,3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントイン)、アミキュアーLDH(味の素ファインテクノ(株)製; オクタデカン-1,18-ジカルボヒドラジド)、前記アミキュアーUDHが挙げられているのみである。アミキュアーVDHのようなバリニヒダントイン骨格を有するジヒドラジドは比較的低融点(約120℃)であり、低温から熱硬化反応が開始するために液晶への溶出は比較的小さいが、これを用いた光熱併用型シール剤の室温における粘度安定性が悪く、可使用時間が短い。また、飽和脂肪酸骨格を有する二塩基酸ジヒドラジド類であるアミキュアーLDHはアミキュアーUDHと同様液晶に溶出しやすい欠点を有する。

【0009】

エポキシ樹脂をもちいた硬化系においては、より長い可使用時間と低温短時間硬化を両立させる方法として、潜在性硬化剤と硬化促進剤を併用する方法が一般的である。先に引用した特許文献13,14においてもイミダゾール誘導体、第三級アミン類が硬化剤、硬化促進剤として適するとされている。特許文献15にも液晶シール剤の硬化剤として潜在性硬化剤と硬化促進剤を使用することが提案されている。また、潜在性硬化剤のひとつとしてジヒドラジド化合物を使用することも提案されており、好ましい具体例として炭素数4乃至22の飽和脂肪酸骨格を有する二塩基酸ジヒドラジド類、不飽和脂肪酸骨格を有する二塩基酸ジヒドラジド類、イソフタル酸ジヒドラジド類に代表される芳香族二塩基酸ジヒドラジド類、バリニヒダントイン骨格を有するジヒドラジド類があるとしている。それら

の実施例においてはアジピン酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジドが使用されている。しかしながら飽和脂肪酸骨格を有する二塩基酸ジヒドラジド類、不飽和脂肪酸骨格を有する二塩基酸ジヒドラジド類は、先に述べたように加熱時に液晶に溶出しやすいことから液晶セルに使用する液晶、あるいは液晶表面に設けられる配向膜によっては、液晶の汚染や配向不良を引き起こす恐れがある。芳香族ジヒドラジド類、特にイソフタル酸ジヒドラジドについても言及はされているものの具体的な実施例は無く、硬化剤の粒度についての規定する記載も無い。芳香族ジヒドラジド類は融点が高く、比較的低融点のイソフタル酸ジヒドラジドでもその融点は220℃以上である。それ故に120℃程度の低温で硬化させる為には硬化促進剤の併用が必要であり、特許文献15において提案されている液晶シール剤も硬化促進剤を成分としている。しかしながら近年のモバイル機器に使用される低電圧駆動性の液晶組成物、大画面のディスプレイに使用される高速応答性の液晶組成物、及び液晶配向膜は、硬化促進剤として使用されるイミダゾール誘導体、ホスフィン系化合物、第三級アミン類の汚染に非常に敏感であることから、液晶シール剤の成分としてはこれらを含むことが好ましい。

【0010】

以上述べてきたように、従来提案されてきた液晶滴下工法用の光熱硬化併用型液晶シール剤は、液晶汚染性、接着強度、室温での可使時間、低温硬化性等のすべてについて満足の得られるものではない。

【0011】

【特許文献1】

特開昭63-179323号公報

【特許文献2】

特開平10-239694号公報

【特許文献3】

特開平9-194567号公報（請求項1）

【特許文献4】

特開平10-3084号公報（請求項3）

【特許文献5】

特開平 0 5 - 1 5 6 2 3 0 号公報 ([0 0 1 2])

【特許文献 6】

特開平 0 1 - 2 4 3 0 2 9 号公報 (請求項 1)

【特許文献 7】

特開昭 5 8 - 1 0 5 1 2 4 号公報 (請求項 1)

【特許文献 8】

特開平 0 1 - 2 6 6 5 1 0 号公報 (請求項 1)

【特許文献 9】

特開平 0 7 - 1 3 1 7 5 号公報 (請求項 1)

【特許文献 1 0】

特開平 0 8 - 3 2 8 0 2 6 号公報 (請求項 1、[0 0 0 8])

【特許文献 1 1】

特開平 0 6 - 1 6 0 8 7 2 号公報

【特許文献 1 2】

特開平 9 - 5 7 5 9 号公報 (請求項 1)

【特許文献 1 3】

特許第 3 1 6 2 1 7 9 号公報 (請求項 1、[0 0 2 1])

【特許文献 1 4】

特開 2 0 0 1 - 1 3 3 7 9 4 号公報 (請求項 1、[0 0 0 9])

【特許文献 1 5】

特開 2 0 0 2 - 8 8 2 2 8 号公報 (請求項 2 8 ~ 請求項 3 1)

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、一方の基板に形成された液晶シール剤の堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせて、液晶シール部に光照射後、加熱硬化する液晶滴下工法による液晶表示装置に用いられる液晶シール剤に関するものであり、製造工程を通して液晶に対して極めて汚染性が低く、基板への塗布作業性、貼り合わせ性、接着強度、室温での可使時間（ポットライフ）、低温硬化性に優れる液晶シール剤を提案することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の組成を有する樹脂組成物が前記目的を達するものであることを見出し、本発明を完成させたものである。

即ち、本発明は、

- (1) (a) エポキシ基及び(メタ)アクリル基を含有する硬化性樹脂、(b) ラジカル発生型光重合開始剤、(c) 平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下のイソフタル酸ジヒドライド、(d) 平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の充填剤を必須成分として含有することを特徴とする液晶シール剤、
- (2) (a) 硬化性樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレートである(1)に記載の液晶シール剤、
- (3) (a) 硬化性樹脂が1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂にそのエポキシ基の20～80%当量の(メタ)アクリル酸をエステル化反応させて得られる部分(メタ)アクリル化エポキシ樹脂である(1)乃至(2)の何れか一項に記載の液晶シール剤、
- (4) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂である(3)に記載の液晶シール剤、
- (5) ビスフェノール型エポキシ樹脂がビスフェノールA型エポキシ樹脂である(4)に記載の液晶シール剤、
- (6) (b) ラジカル型光重合開始剤がカルバゾール系開始剤である(1)乃至(5)の何れか一項に記載の液晶シール剤、
- (7) (d) 平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の充填剤が無機充填剤であり、且つ該無機充填剤の含有量が10重量%以上である(1)乃至6の何れか一項に記載の液晶シール剤、
- (8) 更に(e) シランカップリング剤を含有する(1)乃至7の何れか一項に記載の液晶シール剤、
- (9) シランカップリング剤がアミノ基を有するシランカップリング剤である(8)に記載の液晶シール剤、

(10) (1) 乃至 9 の何れか一項に記載の液晶シール剤の硬化物でシールされた液晶表示セル、

(11) 2 枚の基板により構成される液晶表示セルにおいて、一方の基板に形成された (1) 乃至 (9) の何れか一項に記載の液晶シール剤堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせ、次いで硬化することを特徴とする液晶表示セルの製造方法、

に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられる、(a) エポキシ基及び(メタ)アクリル基を含有する硬化性樹脂としては、樹脂成分中にエポキシ基と(メタ)アクリル基の両方を含有する樹脂であれば特に限定されるものではないが、例えばエポキシ樹脂と(メタ)アクリル化エポキシ樹脂の混合物、部分(メタ)アクリル化エポキシ樹脂等が挙げられる。(ここで「(メタ)アクリル」とは「アクリル」及び/又は「メタクリル」を意味する。以下同様。)液晶汚染性の観点から部分(メタ)アクリル化エポキシ樹脂が好ましく用いられる。エポキシ樹脂及び(メタ)アクリル化エポキシ樹脂の原料となるエポキシ樹脂としては、特に限定されるものではないが、2官能以上のエポキシ樹脂が好ましく、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン骨格を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂、その他、二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、およびそれらのハロゲン化物、水素添加物などが挙げられる。これらのうち液晶汚染性の観点から、より好ましいものはビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ

樹脂である。更に好ましいものはビスフェノール A 型エポキシ樹脂である。

【0015】

また、本発明において原料として使用するエポキシ樹脂の加水分解性塩素量は 600 ppm 以下、より好ましくは 300 ppm 以下であるものが好ましい。加水分解性塩素量が 600 ppm より多くなると液晶に対する液晶シール剤の汚染性が問題になる虞がある。加水分解性塩素量は、例えば約 0.5 g のエポキシ樹脂を 20 ml のジオキサンに溶解し、1 N の KOH/エタノール溶液 5 ml で 30 分還流した後、0.01 N 硝酸銀溶液で滴定することにより定量することができる。

【0016】

本発明における部分メタ（アクリル）化エポキシ樹脂は、前述したエポキシ樹脂に、そのエポキシ基の 20～80% 当量、好ましくは 40～70% 当量の（メタ）アクリル酸をエポキシ樹脂に所定の当量比の（メタ）アクリル酸を触媒と重合防止剤の存在下にてエステル化させることにより得られる。反応時は希釈溶剤としてトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤類の 1 種又は 2 種以上を加えても良い。これらの希釈溶剤を使用する場合、反応終了後に減圧留去する必要があるため沸点が低く且つ揮発性が高い溶剤が好ましく、具体的にはトルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、カルビトールアセテートの使用が好ましい。反応を促進させる為に触媒を使用することが好ましい。使用しうる触媒としては、例えばベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン等が挙げられる。その使用量は反応原料混合物に対して、好ましくは、0.1～10 重量%、特に好ましくは 0.3～5 重量%である。反応中（メタ）アクリル基の重合を防止

する為に、重合禁止剤を使用することが好ましい。重合防止剤としては、例えば、メトキノン、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、フェノチアジン、ジブチルヒドロキシトルエン等が挙げられる。その使用量は反応原料混合物に対して好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.05～0.5重量%である。反応温度は、通常60～150℃、特に好ましくは80～120℃である。また、反応時間は好ましくは5～60時間である。

【0017】

こうして得られた反応物は、ラジカル重合性の(メタ)アクリロイル基と熱硬化性のエポキシ基を合わせ持つ部分エステル化エポキシ(メタ)アクリレート樹脂である。この樹脂を含有する液晶シール剤は、光照射時に分子中の(メタ)アクリロイル基が架橋反応するため、その後の加熱時には未硬化の樹脂が先の光硬化による架橋構造に取り込まれ、加熱時に低粘度化して液晶に溶出することが防止できる。また、遮光部分の液晶シール剤については、分子中の(メタ)アクリロイル基が架橋反応しないが、その後の加熱により分子中のエポキシ基が架橋反応することにより、遮光部分についても樹脂が架橋構造に取り込まれ液晶に溶出することが無い液晶シール剤を得ることができる。また、得られた部分エステル化エポキシ(メタ)アクリレート樹脂の(メタ)アクリロイル基の当量の比率が、全当量の20%未満の時は、光硬化性が不十分となり、液晶に対する防汚性が悪くなる虞がある。また、(メタ)アクリロイル基の当量の比率が全当量の80%を超える場合は、硬化後のガラス基板に対する接着強度が低下してしまう懸念がある。尚、エポキシ当量はJIS K7236により測定される。

【0018】

反応性及び粘度の制御のために(a)エポキシ基及び(メタ)アクリル基を含有する硬化性樹脂として(メタ)アクリル酸エステルモノマー及び／又はオリゴマーを併用しても良い。そのようなモノマー、オリゴマーとしては、例えば、ジペンタエリスリトールと(メタ)アクリル酸の反応物、ジペンタエリスリトール・カプロラクトンと(メタ)アクリル酸の反応物等が挙げられるが、液晶に対する汚染性が低いものならば特に制限されるものではない。

【0019】

本発明の液晶シール剤に用いられるラジカル発生型光重合開始剤 (b) としては、液晶の特性に比較的影響が小さい i 線 (365 nm) 付近に感度を持ち、なお且つ液晶汚染性が低い開始剤であれば、いずれも使用できる。使用しうるラジカル発生型光重合開始剤の具体例としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジエチルチオキサントン、ベンゾフェノン、2-エチルアンスラキノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-メチル-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルホリノ-1-プロパン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等を挙げることができる。これらのうち、好ましいものとしては、3, 6-ビス (2-メチル-2-モルホリノプロピオニル) -9-n-オクチルカルバゾールを挙げることが出来る。

【0020】

本発明の液晶シール剤中、(a) 成分に対する成分 (b) ラジカル発生型光重合開始剤の配合比は、通常 (a) 成分 100 重量部に対して 0.1~10 重量部、好ましくは 0.5~3 重量部である。ラジカル発生型光重合開始剤の量が 0.1 重量部より少ないと光硬化反応が充分でなくなり、10 重量部より多くなると開始剤の量が多すぎても液晶に対する開始剤による汚染や硬化樹脂特性の低下が問題になる。

【0021】

液晶滴下方式の液晶シール剤の熱硬化成分は、光照射後、加熱した時に液晶シール剤が液晶を汚染することなく均一に速やかに反応を開始すること、使用時には室温下における粘度変化が少なく可使時間が良好 (長いこと) であることが重要である。熱硬化条件としては封入される液晶の特性低下を最小限に留める為、一般に 120℃、1 時間程度での低温硬化能が求められている。

これらの要求特性を同時に満たす為には固体分散タイプの潜在性硬化剤を用いるのが良いが、固体分散タイプの潜在性熱硬化剤の場合、粒径が不均一で大きな粒径のものがあつたり、分散が不十分で偏りが生じていたりすると、硬化が均一に行われず未硬化成分が液晶中に溶出したりして液晶の表示不良が発生してしまう。そのため、熱硬化剤の分散は充分に行う必要があるが、熱硬化剤の粒径を細

かくして均一に分散すると固体分散タイプの潜在性硬化剤であっても室温において熱硬化剤が樹脂に溶解して硬化反応が開始してしまうためポットライフが悪くなる。

硬化温度を下げる方法として、硬化促進剤を添加することが一般に行われ、イミダゾール誘導体、ホスフィン系化合物、第三級アミン等しばしば行われるが、低電圧駆動性、高速応答性の液晶組成物においては、これら硬化促進剤成分が液晶中に溶出して液晶の比抵抗値を下げる為使用するの好ましくない。

【0022】

これらの点を鑑み、本発明の液晶シール剤は熱硬化成分として (c) 平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下に微粉碎されたイソフタル酸ジヒドラジドを使用する。イソフタル酸ジヒドラジドを使用したシール剤は室温においては良好なポットライフを有する一方で、 120°C 、1時間の条件においても良好な硬化性を示す。イソフタル酸ジヒドラジドは液晶への溶解性も殆ど無いことから、封入された液晶の汚染性は極めて低いものとなる。イソフタル酸ジヒドラジドの平均粒径が大きすぎると、狭ギャップの液晶セル製造時に上下ガラス基板の貼り合わせ時のギャップ形成がうまくできない等の不良要因となるため平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下である。また、同様に最大粒径は $8\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。硬化剤の粒径はレーザー回折・散乱式粒度分布測定器 (乾式) (株式会社セイシン企業製; LMS-30) により測定した。尚、平均粒径は極端に小さく (例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以下) ならないように調製するのが好ましい。

【0023】

本発明の液晶シール剤中、成分 (c) 成分の配合比は、活性水素当量で、(a) 成分のエポキシ基に対して $0.8\sim 3.0$ 当量が好ましく、より好ましくは $0.9\sim 2.0$ 重量部である。(c) 成分の量が 0.8 当量より少ないと熱硬化反応が不十分となり、接着力、ガラス転移点が低くなる虞がある。一方、当量が 3.0 より多いと、硬化剤が残留して接着力が低下し、ポットライフが悪化する懸念がある。

【0024】

本発明で使用する充填剤 (d) として使用しうる充填剤の具体例としては熔融シリカ、結晶シリカ、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、硝子繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられ、好ましくは熔融シリカ、結晶シリカ、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムであり、更に好ましくは熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、タルク等が挙げられる。前記の充填剤は2種以上を混合して用いても良い。

【0025】

本発明で用いられる充填剤の平均粒径は、 $3\mu\text{m}$ 以下のものである。平均粒径が $3\mu\text{m}$ より大きいと、液晶セル製造時の上下ガラス基板の貼り合わせ時のギャップ形成が適切に出来ない。

【0026】

本発明で使用する充填剤の液晶シール剤中の含有量は、通常5～40重量%、好ましくは15～25重量%である。充填剤の含有量が5重量%より低い場合、ガラス基板に対する接着強度が低下し、また耐湿信頼性も劣るために、吸湿後の接着強度の低下も大きくなる。又、充填剤の含有量が40重量%より多い場合、充填剤含有量が多すぎるため、つぶれにくく液晶セルのギャップ形成ができなくなる虞がある。

【0027】

本発明の液晶シール剤は、その接着強度を向上させるために、シランカップリング剤 (e) を含有することが好ましい。使用しうるシランカップリング剤としては、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエ

チル) 3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル) 3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-(2-(ビニルベンジルアミノ)エチル) 3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤が挙げられる。これらシランカップリング剤は2種以上を混合して用いても良い。これらのうち、より良好な接着強度を得るためにはシランカップリング剤がアミノ基を有するシランカップリング材であることが好ましい。シランカップリング剤を使用する事により接着強度が向上し、耐湿信頼性が優れた液晶シール剤が得られる。

【0028】

本発明による液晶シール剤には、さらに必要に応じて、有機溶媒、有機充填剤、ならびに顔料、レベリング剤、消泡剤などの添加剤を配合することができる。

【0029】

本発明の液晶シール剤を得るにはまず(a)成分、(b)成分、更に必要に応じて(e)成分を前記した混合割合で溶解混合する。次いでこの混合物に熱硬化剤として(c)成分と(d)成分並びに必要に応じて消泡剤、レベリング剤及び有機フイラー等の所定量を添加し、公知の混合装置、例えば3本ロール、サンドミル、ボールミル等により均一に混合することにより本発明の液晶シール剤を製造することができる。必要により、混合が終わったあと夾雑物を除く為に、濾過処理を施してもよい。

【0030】

本発明の液晶セルは、基板に所定の電極を形成した一对の基板を所定の間隔に対向配置し、周囲を本発明の液晶シール剤でシールし、その間隙に液晶が封入されたものである。封入される液晶の種類は特に限定されない。ここで、基板としてはガラス、石英、プラスチック、シリコン等からなる少なくとも一方に光透過性がある組み合わせの基板から構成される。その製法は、例えば本発明の液晶シール剤に、グラスファイバー等のスペーサー(間隙制御材)を添加後、該一对の

基板の一方にディスペンサー等により該液晶シール剤を堰状に塗布した後、該液晶シール剤堰の内側に液晶を滴下し、真空中にてもう一方のガラス基板を重ね合わせ、ギャップ出しを行う。ギャップ形成後、紫外線照射機により液晶シール部に紫外線を照射させて光硬化させる。紫外線照射量は、通常 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ~ $6000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、好ましくは $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ~ $4000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の照射量である。その後、 $90 \sim 130^\circ\text{C}$ で $1 \sim 2$ 時間硬化することにより本発明の液晶表示セルを得ることができる。スペーサーとしては、例えばガラスファイバー、シリカビーズ、ポリマービーズ等があげられる。その直径は、目的に応じ異なるが、通常 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 、好ましくは $4 \sim 7 \mu\text{m}$ である。その使用量は、本発明の液晶シール剤 100 重量部に対し通常 0.1 ~ 4 重量部、好ましくは 0.5 ~ 2 重量部、更に、好ましくは 0.9 ~ 1.5 重量部程度である。

【0031】

本発明の液晶シール剤は、製造工程を通して液晶に対して極めて汚染性が低く、基板への塗布作業性、貼り合わせ性、接着強度、室温での可使用時間（ポットライフ）、低温硬化性に優れる。このようにして得られた本発明の液晶表示セルは、液晶汚染による表示不良が無く、接着性、耐湿信頼性に優れたものである。

【0032】

【実施例】

以下に実施例により本発明を更に詳しく説明する。

【0033】

実施例 1

ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、RE-310P、エポキシ当量 $170 \text{ g} / \text{eq}$ 、加水分解性塩素量 120 ppm ）に対して、エポキシ基の 60% 当量のアクリル酸を反応させ、イオン交換水／トルエンの分液処理により精製後、トルエンを留去して 60% 部分アクリル化エポキシ樹脂を得た。得られた部分アクリル化エポキシ樹脂のエポキシ当量は $540 \text{ g} / \text{eq}$ であった。こうして得られた部分アクリル化エポキシ樹脂 100 重量部、ラジカル発生型光重合開始剤として 3, 6-ビス（2-メチル-2-モルホリノプロピオニル）-9-n-オクチルカルバゾール（旭電化工業（株）製、アデカオプトマー N

ー1414) 1. 8重量部を90℃で加熱溶解し、樹脂液を得た。室温に冷却後、アミノシランカップリング剤 (N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越シリコーン (株) 製、KBM-603) 1. 2重量部、イソフタル酸ジヒドラジド (商品名 IDH-S; 大塚化学 (株) 製ジェットミル粉碎グレードを更にジェットミルで微粉碎したもの、融点224℃、活性水素当量48. 5 g/e q、平均粒径1. 7 μm、最大粒径7 μm) 9. 3重量部、溶融破碎シリカ (龍森 (株) 製、クリスタライト1FF、平均粒径1. 0 μm) 10重量部、球状シリカ (大阪化成 (株) 製、SS-15、平均粒径0. 5 μm) 10重量部、タルク (巴工業 (株) 製、HTPultra5C、平均粒径0. 5 μm) 10重量部を添加して3本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度 (25℃) は300 Pa・sであった (R型粘度計 (東機産業 (株) 製) で測定)

【0034】

実施例 2

イソフタル酸ジヒドラジドとして平均粒径1. 4 μm、最大粒径5 μmに調整したものを使用した他は実施例1と同様の組成、製造方法にて液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度 (25℃) は300 Pa・sであった。

【0035】

比較例 1

硬化剤としてイソフタル酸ジヒドラジドとして市販のジェットミル粉碎グレード (大塚化学 (株) 製、商品名: IDH-S、融点224℃、活性水素当量48. 5 g/e q、平均粒径3. 9 μm、最大粒径13 μm) をそのまま使用した他は実施例1と同様の組成、製造方法にて液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度 (25℃) は300 Pa・sであった。

【0036】

比較例 2

硬化剤としてイソフタル酸ジヒドラジドの代わりにアジピン酸ジヒドラジド (大塚化学 (株) 製、融点180℃、活性水素当量43. 5 g/e q、ジェットミル粉碎にて平均粒径2 μmに調整したもの) 8. 1重量部を用いた他は実施例1

同様の組成、製造方法にて液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度 (25℃) は 280 Pa・s であった。

【0037】

比較例 3

硬化剤としてイソフタル酸ジヒドラジドの代わりに 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド (日本ヒドラジン工業 (株) 製、融点 300℃ 以上、活性水素当量 61.0 g/eq、ジェットミル粉碎にて平均粒径 3 μm に調整したもの) 11.3 重量部を用いた他は実施例 1 同様の組成、製造方法にて液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度 (25℃) は 300 Pa・s であった。

【0038】

比較例 4

硬化剤としてイソフタル酸ジヒドラジドの代わりに 1, 3-ビス (ヒドラジノカルボノエチル) -5-イソプロピルヒダントイン (味の素ファインテクノ (株) 製、商品名 アミキュアー VDH、融点 120℃、活性水素当量 78.5 g/eq、ジェットミル粉碎にて平均粒径 2.3 μm に調整したもの) 14.5 重量部を用いた他は実施例 1 同様の組成、製造方法にて液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度 (25℃) は 350 Pa・s であった。

【0039】

液晶汚染性テスト (UV 照射及び熱硬化)

液晶に対する汚染性の指標である接触液晶の比抵抗の測定は、サンプル瓶に液晶シール剤を 0.1 g 入れ、液晶 (メルク社製、MLC-6866-100) 1 ml を加えた後、UV 照射機により 3000 mJ/cm² の紫外線を照射した後、120℃ オープンに 1 時間投入し、その後、1 時間室温にて放置する。処理が終ったサンプル瓶から液晶のみを取り出し液体電極 LE21 (安藤電気 (株) 製) に入れて、アドバンテスト製エレクトロメーター R-8340 により測定電圧 10 V で 4 分後の液晶の比抵抗を測定して行った。その結果を表 1 に示した。ここで、液晶シール剤に接触させて処理した液晶の比抵抗値が、液晶シール剤を接触させないで同様に処理した液晶の比抵抗値との比較において、接触液晶の比抵抗値の桁数が 1 桁以上低下しないものを良好、1 桁以上低下するものを不良と判

定した。また試験後の液晶を目視で観察し、溶出・析出物の有無を観察した。

【0040】

液晶汚染性テスト（熱硬化のみ）

液晶に対する汚染性の指標である接触液晶の比抵抗の測定は、サンプル瓶に液晶シール剤を0.1g入れ、液晶（メルク社製、MLC-6866-100）1mlを加えた後、120℃オープンに1時間投入し、その後、1時間室温にて放置する。処理が終ったサンプル瓶から液晶のみを取り出し液体電極LE21（安藤電気（株）製）に入れて、アドバンテスト製エレクトロメーターR-8340により測定電圧10Vで4分後の液晶の比抵抗を測定して行った。その結果を表1に示した。ここで、液晶シール剤に接触させて処理した液晶の比抵抗値が、液晶シール剤を接触させないで同様に処理した液晶の比抵抗値との比較において、接触液晶の比抵抗値の桁数が1桁以上低下しないものを良好と判定した。また試験後の液晶を目視で観察し、溶出・析出物の有無を観察した。

【0041】

接着強度テスト

得られた液晶シール剤100gにスペーサーとして5 μ mのグラスファイバー1gを添加して混合攪拌を行う。この液晶シール剤を50mm×50mmのガラス基板上に塗布し、その液晶シール剤上に1.5mm×1.5mmのガラス片を貼り合わせUV照射機により3000mJ/cm²の紫外線を照射した後、120℃オープンに1時間投入して硬化させた。そのガラス片のせん断接着強度を測定した。その結果を表1に示した。

【0042】

ポットライフテスト

得られた液晶シール剤を30℃にて放置し、初期粘度に対しての粘度増加率（%）を測定した。

【0043】

ガラス転移点

得られた液晶シール剤をポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムに挟み厚み60 μ mの薄膜としたものにUV照射機により3000mJ/cm²の紫

外線を照射した後、120℃オープンに1時間投入して硬化させ、硬化後PETフィルムを剥がしてサンプルとした。TMA試験機（真空理工株式会社製）引っ張りモードにてガラス転移点を測定した。

【0044】

表1からわかるように、実施例1、2、比較例1～3とも、粘度変化が少なく作業性の観点からは良好なシール剤であると言える。しかし、比較例2は熱硬化時に硬化剤のアジピン酸ジヒドラジドが液晶中に溶解し、更に冷却されることによって白い析出物が生成した。比抵抗の変化率は小さかったものの、不純物の液晶への溶出は表示不良に繋がる為、好ましくない。比較例3は硬化剤の2,6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジドが120℃における反応性に乏しい為、未反応成分が液晶を汚染し、同時に接着力が得られなかったものと考えられる。また、比較例4はポットライフが非常に短く作業性に難があり実用には適さない。また、実施例1、2、比較例1の比較よりイソフタル酸ジヒドラジドの平均粒子径が小さいほど高いガラス転移点を得られシール剤の信頼性が増していることが分かる。

【0045】

【表 1】

表 1	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
粘度 (Pa・s)	300	300	300	280	300	350
液晶汚染性テスト (UV+熱)						
比抵抗値変化	良好	良好	良好	良好	不良	良好
目視観察	異常なし	異常なし	異常なし	白い析出物有	異常なし	異常なし
液晶汚染性テスト (熱のみ)						
比抵抗値変化	良好	良好	良好	良好	不良	良好
目視観察	異常なし	異常なし	異常なし	白い析出物有	異常なし	異常なし
接着強度 (MPa)	75	75	70	75	40	75
ポットライフ (粘度増：%)	8	9	8	15	1	200
硬化物のガラス転移点 (℃)	87	100	65	100	40	85

【0046】

【発明の効果】

基板への塗布作業性と貼り合わせ性に優れ、ポットライフが長く、強い接着強度、低液晶汚染性、ギャップ形成能に優れた本発明の液晶シール剤を液晶滴下工

法に使用することにより、歩留まり、生産性が向上した液晶表示セルの製造が可能になった。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 液晶に対して極めて汚染性が低く、基板への塗布作業性と貼り合わせ性に優れ、可使時間が長く、ポットライフが長く、強い接着強度を有する液晶シール剤を開発すること。

【解決手段】

(a) エポキシ基及び(メタ)アクリル基を含有する硬化性樹脂、(b) ラジカル発生型光重合開始剤、(c) 平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下に微粉碎されたイソフタル酸ジヒドラジド、(d) 平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の充填剤を必須成分として含有することを特徴とする液晶シール剤。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 2 1 9 2 2
受付番号	5 0 2 0 1 6 7 1 7 6 5
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 4 年 1 1 月 6 日
-------	--------------------

次頁無

特願 2002-321922

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004086]

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

氏 名

日本化薬株式会社